

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-267621

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/02

D

C 2 3 C 18/08

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-54004

(22)出願日 平成6年(1994)3月24日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区三田門1丁目13番9号

(72)発明者 矢野 豊太郎

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 横野 裕

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 坂脇 彰

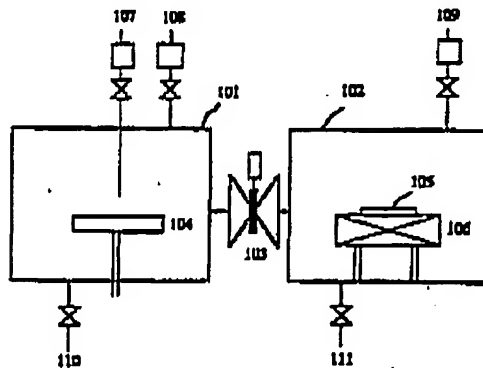
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(74)代理人 弁護士 寺田 寅

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコン膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 CVD法による気相からの堆積法を用いず、
塗布法で基体上にシリコン膜を形成する方法の提供。【構成】 液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、
昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させることにより塗
布膜内で分解反応させるシリコン膜の形成方法。及び液
体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、原子状の水素
を基体上に導入しながら、昇温し、昇温過程を含む熱履
歴を経させることにより塗布膜内で分解反応させるシリ
コン膜の形成方法。

(2)

特開平7-267621

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素化元素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、 Si_1, H_{2n+1} あるいは Si_1, H_2 、(ただし、 m, n は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化元素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 水素化元素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、 Si_1, H_{2n+1} あるいは Si_1, H_2 、(ただし、 m, n は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化元素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で原子状の水素の存在下にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 前記原子状の水素の生成が、水素ガスのマイクロ波放電により、あるいは水素ガスへの紫外線の照射により、あるいは水素ガスと加熱した金属表面との接触により行われる請求項2記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体用途でのシリコン膜形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシリコン（以下「poly-Si」という）膜やアモルファスシリコン（以下「a-Si」という）膜の形成方法としては、水素化元素ガスを用いた熱CVD（Chemical Vapor Deposition）法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般にはpoly-Siでは熱CVD法（Kern, W. J. Vac. Sci. Technol., 14(6)巻(1977年)第1082頁参照）、a-Si膜ではプラズマCVD法（Spear, W. R. Solid State Com., 17巻(1975年)第1193頁参照）が広く用いられ企業化されている。

【0003】 高次の水素化元素を用いたCVD法としては、高次水素化元素ガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法（特公平4-62073）、環状水素化元素ガスを熱分解する方法（特公平5-469）、分岐水素化元素を用いる方法（特開明60-26665）、トリシラン以上の高次の水素化元素ガスを480℃以下で熱CVDを行なう方法（特公平5-56852）等が提案されている。しかしこれらのCVD法には以下の問題点がある。①気相反応を用いるため気相で粒子が発生し装置の汚染、デバイスの歩留まり低下等の問題を生じる。②原料をガス状で用いるため、表面に凹凸のある基体上には良好なステップカバレッジを持つ膜が得られにくい。③膜形成速度が小さくスループットが低い。④プラズマCVD法においては高周波発生装置等複雑で高価な装置が必要となる。⑤高価な高真空装置が必要である。

2

【0004】 また、液体状の水素化元素を用いる例としては、ガス状の原料を冷却した基体上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を堆積させる方法（特開平1-296611）があるが、以下のような問題点がある。①原料の気化と冷却を続けて行なうため塗布法と比較して気化や冷却のための複雑で高価な装置が必要であり、また膜厚の制御も困難である。②塗布膜への成膜エネルギーが原子状の水素からのみ与えられるため膜形成速度が遅く、さらに電子材料としての特性を持つシリコン膜を得るためには加熱アニールが必要でありスループットが悪い。一方、CVD法とは別に液体の塗布法がある。しかし塗布法はLSIでの層間絶縁膜や平坦化膜等の酸化シリコン膜形成用には適用されているが、シリコン膜用には適用されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法を提供する。すなわち、CVD法等では一定温度に加熱保持された基体上への気相からの堆積方法を用いるが、本発明の目的は、液体状の水素化元素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上に電子材料としての特性を有するシリコン膜を形成する全く新しい方法を提供することにある。本発明ではまた、塗布した液体状の水素化元素を、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基体上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとする事ができるが、この場合でも原料の水素化元素の分解は熱エネルギーによって行われ、原子状の水素の導入は得られるシリコン膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる方法とも本質的に異なる方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、 Si_1, H_{2n+1} あるいは Si_1, H_2 、(ただし、 m, n は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)を含有する液体状の水素化元素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴（以下昇温熱履歴と略す。）を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成できることを見出し本発明を完成した。本発明により電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明における液体状の水素化元素は、一般式 Si_1, H_{2n+1} あるいは Si_1, H_2 、(ただし、 m, n は $m \geq 5, n \geq 4$ であるような整数)で表されるもので、具体的には Si_1, H_{11} 、 Si_1, H_{13} 、 Si_1, H_{15} 、 Si_1, H_{17} 、 Si_1, H_{19} 、 Si_1, H_{21} 、 Si_1, H_{23} 、 Si_1, H_{25} 、 Si_1, H_{27} 、 Si_1, H_{29} 、 Si_1, H_{31} 、 Si_1, H_{33} 、 Si_1, H_{35} 、 Si_1, H_{37} 、 Si_1, H_{39} 、 Si_1, H_{41} 、 Si_1, H_{43} 、 Si_1, H_{45} 、 Si_1, H_{47} 、 Si_1, H_{49} 、 Si_1, H_{51} 、 Si_1, H_{53} 、 Si_1, H_{55} 、 Si_1, H_{57} 、 Si_1, H_{59} 、 Si_1, H_{61} 、 Si_1, H_{63} 、 Si_1, H_{65} 、 Si_1, H_{67} 、 Si_1, H_{69} 、 Si_1, H_{71} 、 Si_1, H_{73} 、 Si_1, H_{75} 、 Si_1, H_{77} 、 Si_1, H_{79} 、 Si_1, H_{81} 、 Si_1, H_{83} 、 Si_1, H_{85} 、 Si_1, H_{87} 、 Si_1, H_{89} 、 Si_1, H_{91} 、 Si_1, H_{93} 、 Si_1, H_{95} 、 Si_1, H_{97} 、 Si_1, H_{99} 、 Si_1, H_{101} 、 Si_1, H_{103} 、 Si_1, H_{105} 、 Si_1, H_{107} 、 Si_1, H_{109} 、 Si_1, H_{111} 、 Si_1, H_{113} 、 Si_1, H_{115} 、 Si_1, H_{117} 、 Si_1, H_{119} 、 Si_1, H_{121} 、 Si_1, H_{123} 、 Si_1, H_{125} 、 Si_1, H_{127} 、 Si_1, H_{129} 、 Si_1, H_{131} 、 Si_1, H_{133} 、 Si_1, H_{135} 、 Si_1, H_{137} 、 Si_1, H_{139} 、 Si_1, H_{141} 、 Si_1, H_{143} 、 Si_1, H_{145} 、 Si_1, H_{147} 、 Si_1, H_{149} 、 Si_1, H_{151} 、 Si_1, H_{153} 、 Si_1, H_{155} 、 Si_1, H_{157} 、 Si_1, H_{159} 、 Si_1, H_{161} 、 Si_1, H_{163} 、 Si_1, H_{165} 、 Si_1, H_{167} 、 Si_1, H_{169} 、 Si_1, H_{171} 、 Si_1, H_{173} 、 Si_1, H_{175} 、 Si_1, H_{177} 、 Si_1, H_{179} 、 Si_1, H_{181} 、 Si_1, H_{183} 、 Si_1, H_{185} 、 Si_1, H_{187} 、 Si_1, H_{189} 、 Si_1, H_{191} 、 Si_1, H_{193} 、 Si_1, H_{195} 、 Si_1, H_{197} 、 Si_1, H_{199} 、 Si_1, H_{201} 、 Si_1, H_{203} 、 Si_1, H_{205} 、 Si_1, H_{207} 、 Si_1, H_{209} 、 Si_1, H_{211} 、 Si_1, H_{213} 、 Si_1, H_{215} 、 Si_1, H_{217} 、 Si_1, H_{219} 、 Si_1, H_{221} 、 Si_1, H_{223} 、 Si_1, H_{225} 、 Si_1, H_{227} 、 Si_1, H_{229} 、 Si_1, H_{231} 、 Si_1, H_{233} 、 Si_1, H_{235} 、 Si_1, H_{237} 、 Si_1, H_{239} 、 Si_1, H_{241} 、 Si_1, H_{243} 、 Si_1, H_{245} 、 Si_1, H_{247} 、 Si_1, H_{249} 、 Si_1, H_{251} 、 Si_1, H_{253} 、 Si_1, H_{255} 、 Si_1, H_{257} 、 Si_1, H_{259} 、 Si_1, H_{261} 、 Si_1, H_{263} 、 Si_1, H_{265} 、 Si_1, H_{267} 、 Si_1, H_{269} 、 Si_1, H_{271} 、 Si_1, H_{273} 、 Si_1, H_{275} 、 Si_1, H_{277} 、 Si_1, H_{279} 、 Si_1, H_{281} 、 Si_1, H_{283} 、 Si_1, H_{285} 、 Si_1, H_{287} 、 Si_1, H_{289} 、 Si_1, H_{291} 、 Si_1, H_{293} 、 Si_1, H_{295} 、 Si_1, H_{297} 、 Si_1, H_{299} 、 Si_1, H_{301} 、 Si_1, H_{303} 、 Si_1, H_{305} 、 Si_1, H_{307} 、 Si_1, H_{309} 、 Si_1, H_{311} 、 Si_1, H_{313} 、 Si_1, H_{315} 、 Si_1, H_{317} 、 Si_1, H_{319} 、 Si_1, H_{321} 、 Si_1, H_{323} 、 Si_1, H_{325} 、 Si_1, H_{327} 、 Si_1, H_{329} 、 Si_1, H_{331} 、 Si_1, H_{333} 、 Si_1, H_{335} 、 Si_1, H_{337} 、 Si_1, H_{339} 、 Si_1, H_{341} 、 Si_1, H_{343} 、 Si_1, H_{345} 、 Si_1, H_{347} 、 Si_1, H_{349} 、 Si_1, H_{351} 、 Si_1, H_{353} 、 Si_1, H_{355} 、 Si_1, H_{357} 、 Si_1, H_{359} 、 Si_1, H_{361} 、 Si_1, H_{363} 、 Si_1, H_{365} 、 Si_1, H_{367} 、 Si_1, H_{369} 、 Si_1, H_{371} 、 Si_1, H_{373} 、 Si_1, H_{375} 、 Si_1, H_{377} 、 Si_1, H_{379} 、 Si_1, H_{381} 、 Si_1, H_{383} 、 Si_1, H_{385} 、 Si_1, H_{387} 、 Si_1, H_{389} 、 Si_1, H_{391} 、 Si_1, H_{393} 、 Si_1, H_{395} 、 Si_1, H_{397} 、 Si_1, H_{399} 、 Si_1, H_{401} 、 Si_1, H_{403} 、 Si_1, H_{405} 、 Si_1, H_{407} 、 Si_1, H_{409} 、 Si_1, H_{411} 、 Si_1, H_{413} 、 Si_1, H_{415} 、 Si_1, H_{417} 、 Si_1, H_{419} 、 Si_1, H_{421} 、 Si_1, H_{423} 、 Si_1, H_{425} 、 Si_1, H_{427} 、 Si_1, H_{429} 、 Si_1, H_{431} 、 Si_1, H_{433} 、 Si_1, H_{435} 、 Si_1, H_{437} 、 Si_1, H_{439} 、 Si_1, H_{441} 、 Si_1, H_{443} 、 Si_1, H_{445} 、 Si_1, H_{447} 、 Si_1, H_{449} 、 Si_1, H_{451} 、 Si_1, H_{453} 、 Si_1, H_{455} 、 Si_1, H_{457} 、 Si_1, H_{459} 、 Si_1, H_{461} 、 Si_1, H_{463} 、 Si_1, H_{465} 、 Si_1, H_{467} 、 Si_1, H_{469} 、 Si_1, H_{471} 、 Si_1, H_{473} 、 Si_1, H_{475} 、 Si_1, H_{477} 、 Si_1, H_{479} 、 Si_1, H_{481} 、 Si_1, H_{483} 、 Si_1, H_{485} 、 Si_1, H_{487} 、 Si_1, H_{489} 、 Si_1, H_{491} 、 Si_1, H_{493} 、 Si_1, H_{495} 、 Si_1, H_{497} 、 Si_1, H_{499} 、 Si_1, H_{501} 、 Si_1, H_{503} 、 Si_1, H_{505} 、 Si_1, H_{507} 、 Si_1, H_{509} 、 Si_1, H_{511} 、 Si_1, H_{513} 、 Si_1, H_{515} 、 Si_1, H_{517} 、 Si_1, H_{519} 、 Si_1, H_{521} 、 Si_1, H_{523} 、 Si_1, H_{525} 、 Si_1, H_{527} 、 Si_1, H_{529} 、 Si_1, H_{531} 、 Si_1, H_{533} 、 Si_1, H_{535} 、 Si_1, H_{537} 、 Si_1, H_{539} 、 Si_1, H_{541} 、 Si_1, H_{543} 、 Si_1, H_{545} 、 Si_1, H_{547} 、 Si_1, H_{549} 、 Si_1, H_{551} 、 Si_1, H_{553} 、 Si_1, H_{555} 、 Si_1, H_{557} 、 Si_1, H_{559} 、 Si_1, H_{561} 、 Si_1, H_{563} 、 Si_1, H_{565} 、 Si_1, H_{567} 、 Si_1, H_{569} 、 Si_1, H_{571} 、 Si_1, H_{573} 、 Si_1, H_{575} 、 Si_1, H_{577} 、 Si_1, H_{579} 、 Si_1, H_{581} 、 Si_1, H_{583} 、 Si_1, H_{585} 、 Si_1, H_{587} 、 Si_1, H_{589} 、 Si_1, H_{591} 、 Si_1, H_{593} 、 Si_1, H_{595} 、 Si_1, H_{597} 、 Si_1, H_{599} 、 Si_1, H_{601} 、 Si_1, H_{603} 、 Si_1, H_{605} 、 Si_1, H_{607} 、 Si_1, H_{609} 、 Si_1, H_{611} 、 Si_1, H_{613} 、 Si_1, H_{615} 、 Si_1, H_{617} 、 Si_1, H_{619} 、 Si_1, H_{621} 、 Si_1, H_{623} 、 Si_1, H_{625} 、 Si_1, H_{627} 、 Si_1, H_{629} 、 Si_1, H_{631} 、 Si_1, H_{633} 、 Si_1, H_{635} 、 Si_1, H_{637} 、 Si_1, H_{639} 、 Si_1, H_{641} 、 Si_1, H_{643} 、 Si_1, H_{645} 、 Si_1, H_{647} 、 Si_1, H_{649} 、 Si_1, H_{651} 、 Si_1, H_{653} 、 Si_1, H_{655} 、 Si_1, H_{657} 、 Si_1, H_{659} 、 Si_1, H_{661} 、 Si_1, H_{663} 、 Si_1, H_{665} 、 Si_1, H_{667} 、 Si_1, H_{669} 、 Si_1, H_{671} 、 Si_1, H_{673} 、 Si_1, H_{675} 、 Si_1, H_{677} 、 Si_1, H_{679} 、 Si_1, H_{681} 、 Si_1, H_{683} 、 Si_1, H_{685} 、 Si_1, H_{687} 、 Si_1, H_{689} 、 Si_1, H_{691} 、 Si_1, H_{693} 、 Si_1, H_{695} 、 Si_1, H_{697} 、 Si_1, H_{699} 、 Si_1, H_{701} 、 Si_1, H_{703} 、 Si_1, H_{705} 、 Si_1, H_{707} 、 Si_1, H_{709} 、 Si_1, H_{711} 、 Si_1, H_{713} 、 Si_1, H_{715} 、 Si_1, H_{717} 、 Si_1, H_{719} 、 Si_1, H_{721} 、 Si_1, H_{723} 、 Si_1, H_{725} 、 Si_1, H_{727} 、 Si_1, H_{729} 、 Si_1, H_{731} 、 Si_1, H_{733} 、 Si_1, H_{735} 、 Si_1, H_{737} 、 Si_1, H_{739} 、 Si_1, H_{741} 、 Si_1, H_{743} 、 Si_1, H_{745} 、 Si_1, H_{747} 、 Si_1, H_{749} 、 Si_1, H_{751} 、 Si_1, H_{753} 、 Si_1, H_{755} 、 Si_1, H_{757} 、 Si_1, H_{759} 、 Si_1, H_{761} 、 Si_1, H_{763} 、 Si_1, H_{765} 、 Si_1, H_{767} 、 Si_1, H_{769} 、 Si_1, H_{771} 、 Si_1, H_{773} 、 Si_1, H_{775} 、 Si_1, H_{777} 、 Si_1, H_{779} 、 Si_1, H_{781} 、 Si_1, H_{783} 、 Si_1, H_{785} 、 Si_1, H_{787} 、 Si_1, H_{789} 、 Si_1, H_{791} 、 Si_1, H_{793} 、 Si_1, H_{795} 、 Si_1, H_{797} 、 Si_1, H_{799} 、 Si_1, H_{801} 、 Si_1, H_{803} 、 Si_1, H_{805} 、 Si_1, H_{807} 、 Si_1, H_{809} 、 Si_1, H_{811} 、 Si_1, H_{813} 、 Si_1, H_{815} 、 Si_1, H_{817} 、 Si_1, H_{819} 、 Si_1, H_{821} 、 Si_1, H_{823} 、 Si_1, H_{825} 、 Si_1, H_{827} 、 Si_1, H_{829} 、 Si_1, H_{831} 、 Si_1, H_{833} 、 Si_1, H_{835} 、 Si_1, H_{837} 、 Si_1, H_{839} 、 Si_1, H_{841} 、 Si_1, H_{843} 、 Si_1, H_{845} 、 Si_1, H_{847} 、 Si_1, H_{849} 、 Si_1, H_{851} 、 Si_1, H_{853} 、 Si_1, H_{855} 、 Si_1, H_{857} 、 Si_1, H_{859} 、 Si_1, H_{861} 、 Si_1, H_{863} 、 Si_1, H_{865} 、 Si_1, H_{867} 、 Si_1, H_{869} 、 Si_1, H_{871} 、 Si_1, H_{873} 、 Si_1, H_{875} 、 Si_1, H_{877} 、 Si_1, H_{879} 、 Si_1, H_{881} 、 Si_1, H_{883} 、 Si_1, H_{885} 、 Si_1, H_{887} 、 Si_1, H_{889} 、 Si_1, H_{891} 、 Si_1, H_{893} 、 Si_1, H_{895} 、 Si_1, H_{897} 、 Si_1, H_{899} 、 Si_1, H_{901} 、 Si_1, H_{903} 、 Si_1, H_{905} 、 Si_1, H_{907} 、 Si_1, H_{909} 、 Si_1, H_{911} 、 Si_1, H_{913} 、 Si_1, H_{915} 、 Si_1, H_{917} 、 Si_1, H_{919} 、 Si_1, H_{921} 、 Si_1, H_{923} 、 Si_1, H_{925} 、 Si_1, H_{927} 、 Si_1, H_{929} 、 Si_1, H_{931} 、 Si_1, H_{933} 、 Si_1, H_{935} 、 Si_1, H_{937} 、 Si_1, H_{939} 、 Si_1, H_{941} 、 Si_1, H_{943} 、 Si_1, H_{945} 、 Si_1, H_{947} 、 Si_1, H_{949} 、 Si_1, H_{951} 、 Si_1, H_{953} 、 Si_1, H_{955} 、 Si_1, H_{957} 、 Si_1, H_{959} 、 Si_1, H_{961} 、 Si_1, H_{963} 、 Si_1, H_{965} 、 Si_1, H_{967} 、 Si_1, H_{969} 、 Si_1, H_{971} 、 Si_1, H_{973} 、 Si_1, H_{975} 、 Si_1, H_{977} 、 Si_1, H_{979} 、 Si_1, H_{981} 、 Si_1, H_{983} 、 Si_1, H_{985} 、 Si_1, H_{987} 、 Si_1, H_{989} 、 Si_1, H_{991} 、 Si_1, H_{993} 、 Si_1, H_{995} 、 Si_1, H_{997} 、 Si_1, H_{999} 、 Si_1, H_{1001} 、 Si_1, H_{1003} 、 Si_1, H_{1005} 、 Si_1, H_{1007} 、 Si_1, H_{1009} 、 Si_1, H_{1011} 、 Si_1, H_{1013} 、 Si_1, H_{1015} 、 Si_1, H_{1017} 、 Si_1, H_{1019} 、 Si_1, H_{1021} 、 Si_1, H_{1023} 、 Si_1, H_{1025} 、 Si_1, H_{1027} 、 Si_1, H_{1029} 、 Si_1, H_{1031} 、 Si_1, H_{1033} 、 Si_1, H_{1035} 、 Si_1, H_{1037} 、 Si_1, H_{1039} 、 Si_1, H_{1041} 、 Si_1, H_{1043} 、 Si_1, H_{1045} 、 Si_1, H_{1047} 、 Si_1, H_{1049} 、 Si_1, H_{1051} 、 Si_1, H_{1053} 、 Si_1, H_{1055} 、 Si_1, H_{1057} 、 Si_1, H_{1059} 、 Si_1, H_{1061} 、 Si_1, H_{1063} 、 Si_1, H_{1065} 、 Si_1, H_{1067} 、 Si_1, H_{1069} 、 Si_1, H_{1071} 、 Si_1, H_{1073} 、 Si_1, H_{1075} 、 Si_1, H_{1077} 、 Si_1, H_{1079} 、 Si_1, H_{1081} 、 Si_1, H_{1083} 、 Si_1, H_{1085} 、 Si_1, H_{1087} 、 Si_1, H_{1089} 、 Si_1, H_{1091} 、 Si_1, H_{1093} 、 Si_1, H_{1095} 、 Si_1, H_{1097} 、 Si_1, H_{1099} 、 Si_1, H_{1101} 、 Si_1, H_{1103} 、 Si_1, H_{1105} 、 Si_1, H_{1107} 、 Si_1, H_{1109} 、 Si_1, H_{1111} 、 Si_1, H_{1113} 、 Si_1, H_{1115} 、 Si_1, H_{1117} 、 Si_1, H_{1119} 、 Si_1, H_{1121} 、 Si_1, H_{1123} 、 Si_1, H_{1125} 、 Si_1, H_{1127} 、 Si_1, H_{1129} 、 Si_1, H_{1131} 、 Si_1, H_{1133} 、 Si_1, H_{1135} 、 Si_1, H_{1137} 、 Si_1, H_{1139} 、 Si_1, H_{1141} 、 Si_1, H_{1143} 、 Si_1, H_{1145} 、 Si_1, H_{1147} 、 Si_1, H_{1149} 、 Si_1, H_{1151} 、 Si_1, H_{1153} 、 Si_1, H_{1155} 、 Si_1, H_{1157} 、 Si_1, H_{1159} 、 Si_1, H_{1161} 、 Si_1, H_{1163} 、 Si_1, H_{1165} 、 Si_1, H_{1167} 、 Si_1, H_{1169} 、 Si_1, H_{1171} 、 Si_1, H_{1173} 、 Si_1, H_{1175} 、 Si_1, H_{1177} 、 Si_1, H_{1179} 、 Si_1, H_{1181} 、 Si_1, H_{1183} 、 Si_1, H_{1185} 、 Si_1, H_{1187} 、 Si_1, H_{1189} 、 Si_1, H_{1191} 、 Si_1, H_{1193} 、 Si_1, H_{1195} 、 Si_1, H_{1197} 、 Si_1, H_{1199} 、 Si_1, H_{1201} 、 Si_1, H_{1203} 、 Si_1, H_{1205} 、 Si_1, H_{1207} 、 Si_1, H_{1209} 、 Si_1, H_{1211} 、 Si_1, H_{1213} 、 Si_1, H_{1215} 、 Si_1, H_{1217} 、 Si_1, H_{1219} 、 Si_1, H_{1221} 、 Si_1, H_{1223} 、 Si_1, H_{1225} 、 Si_1, H_{1227} 、 Si_1, H_{1229} 、 Si_1, H_{1231} 、 Si_1, H_{1233} 、 Si_1, H_{1235} 、 Si_1, H_{1237} 、 Si_1, H_{1239} 、 Si_1, H_{1241} 、<

(3)

特開平7-267621

3

H₁₁), イソペンタシラン (iso-Si₄ H₁₁), ネオペンタシラン (neo-Si₄ H₁₁), さらにノーマルヘキサシラン (n-Si₆ H₁₄), ノーマルヘプタシラン (n-Si₇ H₁₆), ノーマルオクタシラン (n-Si₈ H₁₈), ノーマルノナシラン (n-Si₉ H₂₀) あるいはこれらの異性体等, Si₁ H₂としてはシクロテトラシラン (Si₄ H₈), シクロペンタシラン (Si₅ H₁₀), シクロヘキサシラン (Si₆ H₁₂), シクロヘプタシラン (Si₇ H₁₄) 等, あるいは以上に挙げたものの混合物である。

【0008】なお、使用する液体中には、モノシラン * 水素化珪素の沸点

	SiH ₄	SiH ₂ H ₂	SiH ₂ H ₄	n-Si ₂ H ₆	n-Si ₃ H ₈	n-Si ₄ H ₁₀	n-Si ₅ H ₁₂
沸点 (°C)	-111.9	-14.5	52.9	108.1	153.2	193.6	226.8

【0010】本発明では、塗布する液体状の水素化珪素中にはm, nがm≧5, n≧4であるようなSi₁ H₂,...あるいはSi₁ H₂が含まれていることが必要である。トリシラン、テトラシラン等は塗布被成分としては有用であるが、それらのみでは沸点が比較的低くまた分解温度も比較的高いため、本発明の目的を達成する際に困難を生じる場合がある。またm, nがm≧5, n≧4であるようなSi₁ H₂,...あるいはSi₁ H₂の含有量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは2重量%以上である。0.5重量%未満の場合には上に挙げたような問題点を生じる場合がある。また電気特性のより優れたシリコン膜を得るためにもm, nがm≧5, n≧4であるようなSi₁ H₂,...あるいはSi₁ H₂がより多く含まれていることが好ましく、また昇温熱履歴を施させる過程においてシリコン膜形成前にm, nの数の少ない水素化珪素量を減少せしめることが好ましい。

【0011】本発明は、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、かかる被体上の水素化珪素を基体に塗布した後、昇温し、昇温熱履歴を施させることによりシリコン膜を形成させるものであるが、本発明の方法では、まず最初に基体上に液体状の水素化珪素を薄膜状に塗布する。塗布の方法としてはスピコート法あるいはディップコート法、スプレー法等の一般的な方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度ではm, nの数によりm, nが大きいときに凝固する場合があり、またm, nが小さいときに凝固上冷却装置がさらに必要となる等の問題点が生じる場合がある。また塗布は、シリコン膜形成室中で行なうか、あるいはシリコン膜形成室外で不活性ガス中で行なって、その後シリコン膜形成室中に搬送する形式のいずれでもよい。また、スピコート法を

4

* (SiH₄), ジシラン (Si₂ H₆), トリシラン (Si₃ H₈), ノーマルテトラシラン (n-Si₄ H₁₀) およびイソテトラシラン (iso-Si₄ H₁₀) 等を含有しても構わない。本発明の液体状の水素化珪素は、常温で既気圧が大気圧以下であることが取扱い上好ましい。また以上に挙げた水素化珪素は、水素化珪素を可溶でかつ反応性のない溶媒に溶解した溶液の状態で塗布液として用いることもできる。水素化珪素のうち代表的なものの沸点を表1に示す。

10 【0009】

【表1】

20 用いる場合のスピンナーの回転数は形成する膜の厚み、塗布液組成により決まるが一般には100 ~10000 rpm、好ましくは200 ~8000 rpmが用いられる。

【0012】シリコン膜を形成する際の、昇温過程における到達温度は、使用する水素化珪素の種類とその凝気圧によって異なる。本発明において得られるシリコン膜はa-Si膜あるいはpoly-Si膜であるが、一般に到達温度が約550℃以下の温度ではa-Si膜、それ以上の温度ではpoly-Si膜が得られる。a-Si膜を得たい場合は、好ましくは200℃~550℃、より好ましくは250℃~500℃が用いられる。到達温度が200℃未満の場合は、水素化珪素の分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。

【0013】本発明の特徴の一つとして分解反応は塗布膜内で行なわれるが、ここで言う塗布膜内とは、塗布された液体上の膜の内部及び表面とその数分子層内での近傍を称する。また昇温過程における加熱方法は所定の温度が得られればいかなる方法でも構わないが、一般には基体台ヒーター加熱あるいは赤外線ランプ加熱等の方法が用いられる。なおpoly-Siを得たい場合は、本発明で得られたa-Si膜をさらに約550℃以上の温度で加熱する、あるいはa-Si膜をエキシマレーザー等の高エネルギー光で処理する等の方法によっても可能である。

【0014】本発明では、熱分解により電子材料としての特性をもつシリコン膜が形成できるが、液体状の水素化珪素を熱分解させる際に原子状の水素を基体上に導入することにより、さらに優れた電子材料としての特性をもつシリコン膜を得ることができる。化学的に活性な原子状の水素は、液体状の水素化珪素が熱分解してシリコン膜が形成される際に、形成途中の膜中の珪素原子と水素原子との結合、あるいは珪素原子と珪素原子との結合

(4)

特開平7-267821

5

と反応し、熱分解のみの場合と比較してより優れた電子材料としての特性をもったシリコン膜を形成するために作用する。本発明において、基体上に塗布した液体状の水素化元素と反応させる原子状の水素は次のようにして発生させて基体上に導入する。すなわち例えば水素 (H_2) ガスをマイクロ波等の高周波放電により得るか、あるいは、水素ガスに紫外線等の高エネルギー線を照射することにより得るか、あるいは水素ガスと、タングステン等の金属を加熱した表面との接触により得る等の方法があげられる。

【0015】またシリコン膜を形成する際のシリコン膜形成室内の圧力は、原子状の水素を基体上に導入しない場合は、いかなる圧力をも用いることができるが、常圧ないし0.1気圧程度の低圧が装置設計上および操作上好ましい。また原子状の水素を基体上に導入する場合は、原子状の水素が基体上に導入されればいかなる圧力でも構わないが、原子状の水素の寿命の関係から好ましくは0.001~760 Torr、より好ましくは0.1~50 Torrである。

【0016】以上の本発明を実施するための装置例として、図1、図2、図3および図4に示すものが挙げられる。図1に示す装置は原子状の水素を利用せずに熱分解によりシリコン膜を形成するためのものである。図2、図3および図4に示す装置は熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する場合のものであり、図2に示す装置は原子状の水素を水素ガスのマイクロ波放電により得る方法を用いたもの、図3に示す装置は原子状の水素を水素ガスに紫外線を照射することにより得る方法を用いたもの、図4に示す装置は原子状の水素を水素ガスとタングステンフィラメントを加熱した表面との接触により得る方法を用いたものを示す。ただしこれらの装置は本発明を限定するものではない。

【0017】これらの例に挙げた装置は、基本的には被塗布室101、201、301、401と、シリコン膜形成室102、202、302、402からなりこれらは活弁105、205、305、405を搬送可能なゲートバルブ103、203、303、403を通してつながっている。被塗布室101、201、301、401にはそれぞれスピナー104、204、304、404が設置されている。塗布はまず基体105、205、305、405をそれぞれスピナー104、204、304、404上に保持し、不活性ガス流量系108、208、308、408と排気系110、210、310、410を用いて被塗布室101、201、301、401の不活性ガス置換を行なった後、水素化元素流量計107、207、307、407より所定量の水素化元素液を滴下し、スピナー104、204、304、404を所定の回転数、および時間回転させ所定の塗布膜を得る。

【0018】水素化元素液が塗布された基体105、2

6

05、305、405は、不活性ガス流量系109または水素ガス流量計212、318、412と排気系111、211、311、411を用いてシリコン膜形成室102、202、302、402の不活性ガスまたは水素ガス置換を行なった後、ゲートバルブ103、203、303、403を通してシリコン膜形成室102、202、302、402へと搬送されるが、シリコン膜形成室102、202、302、402内にはヒーター等によって加熱可能な基体台106、206、306、406が設けられ、その上に基体105、205、305、405が保持される。その後基体温度を所定の温度まで昇温し保持する。原子状の水素を利用する場合はこの時同時に基体上に原子状の水素を導入して膜形成を行なう。その後室温付近まで降温した後に基体105、205、305、405を取り出すが、その前にシリコン膜形成室102、202、302、402内に残留している水素化元素等の未反応の原料を排出して不活性ガス流量計109、209、309、409より不活性ガスを導入して系内を置換する。

【0019】前記の方法の中で原子状の水素を導入する方法について以下に説明する。図2に示す装置について、水素ガス流量計212より原子状水素生成室213に導入された水素ガスは、マイクロ波発生装置214よりマイクロ波エネルギーを与えられて放電し、原子状の水素を発生させる。生成した原子状の水素はシリコン膜形成室202内の基体205上に導入される。

【0020】図3に示す装置は、紫外線エネルギーを水素ガスに与え、光化学反応により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガスは水素ガス流量計319より水銀瓶315に導入され、水銀316の微量蒸気分とともに原子状水素生成室313に導入される。水銀316の微量蒸気分量は水銀瓶315の外側に設置されたヒーター317によって制御される。水素ガスは水素ガス流量計318によって希釈されるか、あるいは直接に原子状水素生成室313に導入することもできる。原子状水素生成室313においては紫外線ランプ312から放射された紫外線が合成石英板314を通して水素ガスに照射され、水素ガスを励起分解して原子状の水素を生成させる。微量の水銀蒸気を用いた理由は、一般に水銀増感法とよばれ広く用いられている手法で、これにより原子状の水素を効率的に得ることができる。

【0021】図4に示す装置は、水素ガスと加熱された金属の表面との接触により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガス流量計412より原子状水素生成室413に導入された水素ガスは、通電等によって加熱されたタングステン等の金属コイル414の表面と接触して分解し、原子状の水素を発生させる。

【0022】

【実施例】以下、図1から図4までの装置を使用して本発明の方法を実施してシリコン膜を形成した実施例を示

(5)

特開平7-267621

7

す。実施例において使用した液体状の水素化珪素の組成を表2に示した。実施例1〜12において得られた膜に関して次の物性の測定を行ない、結果を第3及び4表に示した。

膜厚・・・表面粗さを計により測定した。

電導度・・・A1接着により、コプレーナー型のセルを形成して測定した。明電導度は、AM-1、5、100 mW/cm²の光照射下で測定した。

【0023】実施例1

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図1に示した装置を使用した。基体105としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず反応室201中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体105上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計107より0.5cc滴下しスピナー104にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0024】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室202内の基体台206の上に基体105を搬送設置する。次に不活性ガス流量計110よりヘリウムガスにて圧力を常圧に調整した後、ヘリウムガスを200ccm流しながら、基体台106の温度を室温から450℃まで昇温した後30分間保持し、基体105上にシリコン膜を形成させた。その後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後基体105を取り出した。

【0025】実施例2

液体状の水素化珪素として表2のNo. 2の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0026】実施例3

液体状の水素化珪素として表2のNo. 3の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0027】実施例4

昇温過程における到達温度が350℃であることの他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0028】実施例5

昇温過程における到達温度が500℃であることの他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0029】実施例6

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、基体105として合成石英ガラス板を用い、実施例1と同じにして基体105上にシリコン膜を形成させた後、450℃からさらに700℃まで昇温し、700℃で80分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後基体105を取り出した。

【0030】実施例7

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図2に示した装置を使用した。基体205としてコーニング社の7059ガラスを用

8

い、まず反応室201中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体205上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計207より0.5cc滴下しスピナー204にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0031】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室202内の基体台206の上に基体205を搬送設置する。次に水素ガス流量計212より水素ガスを100ccm流し排気系211により圧力を1Torrに調整した後、マイクロ波発生装置214より放電電力100W(2.45GHz)にて放電を起こさせ、発生した原子状の水素を基体206上に導入した。次に基体台206の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後基体205を取り出した。

【0032】実施例8

液体状の水素化珪素として表2のNo. 2の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0033】実施例9

液体状の水素化珪素として表2のNo. 3の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0034】実施例10

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のものを用い、実験装置として図3に示した装置を使用した。基体305としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず反応室301中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体305上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計307より0.5cc滴下しスピナー304にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0035】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室302内の基体台306の上に基体305を搬送設置する。次にヒーター317により水銀槽315中の水銀316の温度を70℃にコントロールした後、水素ガス流量計319より水素ガスを200ccm流し排気系311により圧力を3Torrに調整した後、原子状水素生成室313で紫外線ランプ312により紫外線を照射して発生した原子状の水素を基体305上に導入した。次に基体台306の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体305上にシリコン膜を形成させた。照射を止めた後に水素ガス流量計319を318に切り替え水素ガスを200ccm流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後基体405を取り出した。

【0036】実施例11

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のもの

(6)

特開平7-267621

9

10

を用い、実験装置として図4に示した装置を使用した。基体405としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず液体窒素401中でヘリウムガス雰囲気、常圧で基体405上に水素化珪素液No. 1を水素化珪素液量計408より0.5cc滴下レスピナー404にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0037】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室402内の基体台406の上に基体405を搬送設置する。水素ガス流量計412より水素ガスを100ccm流し排気系411により圧力を3torrに調整した後、原子状水素生成管413でタングステンコイル414に100V、0.4A通電して発生した原子状の水素を基体405上に導入した。次に基体台406の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基板405上にシリコン膜を形成させた。通電を止めた後に水素ガスを200ccm流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体405を取り出した。

【0038】実施例12

液体状の水素化珪素として表2のNo. 1の組成のもの＊
水素化珪素の組成

＊を用い、基体205として合成石英ガラス板を用い、実施例7と同じにして発生した原子状の水素を基体205上に導入し、次に基体205の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300℃で20分間保持した後、700℃まで昇温し700℃で50分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体205を取り出した。

10 【0039】比較例

液体状の水素化珪素として表2のNo. 4の組成のものを用いた他は実施例1と同じにして行なったが、測定に十分なシリコン膜は形成できなかった。

【0040】以上の実施例において得られた膜をオージェ分光法によって測定しシリコンの膜であることを確認した。また薄膜X線回折測定により実施例1～5、及び7～11ではシリコン膜としてn-Si膜、実施例6及び12ではpoly-Si膜であることを確認した。

【0041】

20 【表2】

No.	組成 (重量%)						
	1/25%	3/25%	1/10%	1/40%	4/25%	4/10%	47/25%以上
1	0	0	35	45	5	3	0
2	1	14	40	30	10	5	0
3	0	0	0	0	5	90	5
4	0	0	40	60	0	0	0

【0042】

【表3】

(7)

特開平7-267621

11

12

シリコン膜形成条件と特性

実施例	表2の 水素化元素 No.	到達温度 (℃)	到達温度で の保持時間 (分)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
1	1	450	30	4×10^{-4}	2×10^{-10}
2	2	450	30	5×10^{-4}	5×10^{-10}
3	3	450	30	7×10^{-4}	3×10^{-10}
4	1	350	30	1×10^{-4}	2×10^{-10}
5	1	500	30	5×10^{-4}	5×10^{-10}
6	1	700	60	2×10^{-4}	1×10^{-4}

【0043】

* * 【表4】

シリコン膜形成条件と特性

実施例	表2の 水素化元素 No.	原子状水素 生成方法	到達温度 (℃)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
7	1	マイクロ波放電	300	7×10^{-4}	2×10^{-10}
8	2	マイクロ波放電	300	8×10^{-4}	4×10^{-10}
9	3	マイクロ波放電	300	1×10^{-4}	1×10^{-10}
10	1	紫外線照射	300	6×10^{-4}	2×10^{-10}
11	1	加熱金属接触	300	5×10^{-4}	1×10^{-10}
12	1	マイクロ波放電	700	5×10^{-4}	4×10^{-4}

【0044】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法でシリコン膜を形成できる。すなわち、CVD法等での一定温度に加熱保持された基体上への気相からの堆積ではなく、また活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いることなく、液体状の水素化元素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上に電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0045】本発明ではまた、塗布した液体状の水素化元素を、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基体上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとするができる。本発明では従来のCVD法と異なり粉末の発生が防げる。また大面積基板にも容易にシリコン膜が形成することができる。また複雑で高価な装置を必要としないため、半導体材料製造における改

造を低減できる等の特徴を有する。以上のことにより本発明の成膜法はシリコン膜利用デバイスとしてのLSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等のシリコン膜の形成に広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱分解によりシリコン膜を形成する装置の正面図。

【図2】原子状の水素をマイクロ波放電により得る装置の正面図。

【図3】原子状の水素を紫外線により得る装置の正面図。

【図4】原子状の水素を加熱により得る装置の正面図。

【符号の説明】

101、201、301、401 成膜布室
102、202、302、402 シリコン膜形成室
103、203、303、403 ゲートバルブ
104、204、304、404 スピナー
105、205、305、405 基体
106、206、306、406 基体台

(8)

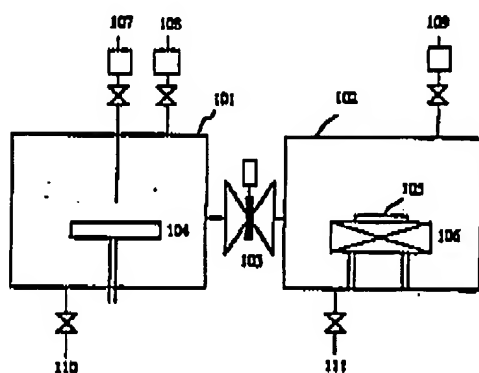
特開平7-267621

13
107、207、307、407 水素化珪素流量計
108、208、109、209、308、309、4
08、409 不活性ガス流量計
110、210、111、211、310、311、4
10、411 排気系
212、318、319、412 水素ガス流量計
213、413 原子状水素生成管
313 原子状水素生成素

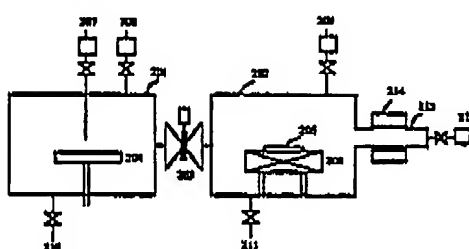
214
312
314
315
316
317
414

14
マイクロ波発生装置
紫外線ランプ
合成石英板
水銀浴
水銀
ヒーター
タングステンコイル

【図1】

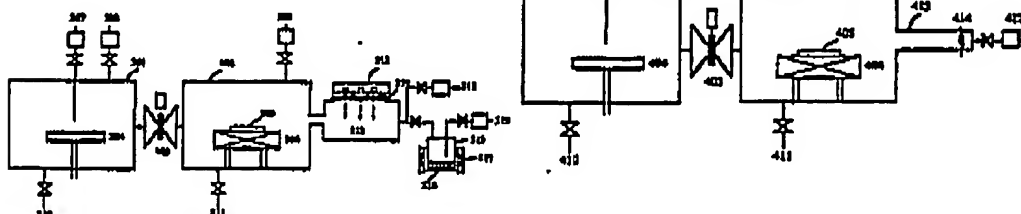


【図2】



【図4】

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 計二

神奈川県川崎市川崎区田町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内